IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shuitsu SATO et al.

Title: DEVELOPING AGENT AND IMAGE FORMING APPARATUS

USING THE SAME

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 02/26/2004

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents PO Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

JAPAN Patent Application No. 2003-054325 filed 02/28/2003.

Respectfully submitted,

Date February 26, 2004

FOLEY & LARDNER

Customer Number: 22428

Telephone:

(202) 672-5414

Facsimile:

(202) 672-5399

Richard L. Schwaab Attorney for Applicant Registration No. 25,479

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 2月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-054325

[ST. 10/C]:

[JP2003-054325]

出 願 人
Applicant(s):

東芝テック株式会社

株式会社東芝



2004年 2月 3日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

A000300815

【提出日】

平成15年 2月28日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

G03G 9/08

【発明の名称】

現像剤、及びこれを用いた画像形成装置

【請求項の数】

16

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

佐藤 周逸

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

占部 隆

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

野田 康仁

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

樺井 隆人

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

堀 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島

事業所内

【氏名】

高野 太史

【特許出願人】

【識別番号】

000003562

【氏名又は名称】 東芝テック株式会社

【代理人】

【識別番号】

100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】

03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】

100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】

100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】

100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】

蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】

100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】

100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 (

011567

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9709799

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

現像剤、及びこれを用いた画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むカラー現像剤と組み合わせて使用され、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むことを特徴とするブラック現像を行うための現像剤。

【請求項2】 カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含む現像剤であって、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むブラック現像剤と組み合わせて用いられることを特徴とするカラー現像を行うための現像剤。

【請求項3】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂及び第2の酸価を持つポリエステル樹脂は、100ないし150℃の軟化点を有することを特徴とする請求項1または2に記載の現像剤。

【請求項4】 第1の酸価は6ないし12KOHmg/g、第2の酸価は、12ないし29KOHmg/gであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の現像剤。

【請求項5】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂は、5000ないし9000の重量平均分子量を有し、前記第2の酸価を持つポリエステル樹脂は

、5000ないし6000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1ないし4のいずれか1項に記載の現像剤。

【請求項6】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂は、5000ないし9000の数平均分子量を有し、前記第2の酸価を持つポリエステル樹脂は、2000ないし4000の数平均分子量を有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の現像剤。

【請求項7】 シランカップリング処理面及び該シランカップリング処理面上に被覆されたシリコン樹脂層を有するキャリア粒子をさらに含む請求項1ないし6のいずれか1項に記載の現像剤。

【請求項8】 前記シリコン樹脂層は、カーボンを含有する請求項7に記載の現像剤。

【請求項9】 像担持体に対向して配置され、カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むカラー現像剤と、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むことを特徴とするブラック現像とを収容し、該像担持体上に形成された静電潜像を現像して現像剤像を形成するための現像ユニット、

該現像剤像を被転写材に転写するための転写ユニット、及び

加熱ローラ、該加熱ローラと離間して配置された剥離ローラ、該加熱ローラ及び該剥離ローラに掛け渡された定着ベルト、該定着ベルトを介して該加熱ローラを押圧可能に配置された加圧ローラを有し、該転写された現像剤像を該被転写材に定着して画像を形成するための定着ユニットを具備する画像形成装置。

【請求項10】 前記画像は、10以下の光沢度を有する請求項9に記載の画像形成装置。

【請求項11】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂及び第2の酸価を持つポリエステル樹脂は、100ないし150での軟化点を有することを特徴とする請求項9または10に記載の画像形成装置。

【請求項12】 第1の酸価は6ないし12KOHmg/g、第2の酸価は、12ないし29KOHmg/gであることを特徴とする請求項9ないし11のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項13】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂は、5000ない し9000の重量平均分子量を有し、前記第2の酸価を持つポリエステル樹脂 は、5000ないし6000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求 項9ないし12のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項14】 前記第1の酸価を持つポリエステル樹脂は、5000ないし9000の数平均分子量を有し、前記第2の酸価を持つポリエステル樹脂は、2000ないし4000の数平均分子量を有することを特徴とする請求項9ないし13のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項15】 シランカップリング処理面及び該シランカップリング処理面上に被覆されたシリコン樹脂層を有するキャリア粒子をさらに含むことを特徴とする請求項8ないし14のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項16】 前記シリコン樹脂層は、カーボンを含有することを特徴とする請求項15に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法等における静電荷像、磁気潜像を現像するための画像形成装置及びこれに用いられる現像剤にかかり、特に熱ローラ定着等の加熱定着方式を用いた画像形成装置及びこれに用いられる現像剤に関する。

[00002]

【従来の技術】

電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に

静電潜像を形成し、この静電潜像を、現像剤を用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材に現像剤像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写画像を得るものである。複写画像形成後、感光体上に転写されず残った現像剤は種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

[0003]

近年、このような複写画像を得るための画像形成装置は、より小型化、より軽量化そして低消費電力、より高い信頼性が厳しく追及されてきており、その結果、現像剤に求められる性能もより高度になってきている。

[0004]

定着プロセスにおいて、加熱ローラやフィルムを介した加熱定着方式では、例えば加熱ローラあるいは定着フィルムの表面を、現像剤に対し離型性を付与する材料を用いて形成し、この表面に、被転写材表面を接触させながら通過せしめることにより定着が行われる。この方法では加熱ローラ及び定着フィルム表面と、被転写材の表面とが接触するため、現像剤像を被転写材上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、定着を迅速に行うことができる。しかしながら、この加熱定着方式では、加熱ローラ及び定着フィルム表面と現像剤像とが溶融状態で接触するために、現像剤像の一部が加熱ローラ及び定着フィルム表面に付着、転移し、後続の被転写材に再転移する所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがあった。このため、加熱ローラや定着フィルム表面に対して、現像剤が付着しないようにすることが、加熱定着方式の課題の1つとされている。

[0005]

また、加熱ローラにより加熱定着を行う熱ロール定着方式では、近年の省エネルギー対策として、定着のエネルギーを低減する試みが種々なされている。定着エネルギーを低減する方策として、加熱ローラ自体が保持する熱量(熱容量)を低減することにより、蓄熱までの時間を短縮するとともに、熱の伝達効率を向上する試入が種々提案されている。具体的には、加熱ローラの芯金を薄肉化することにより、熱量を多大に必要とせず、低熱容量化が可能となる。しかしながら、薄肉の芯金を有する加熱ローラを使用した場合、その低い熱容量のために、紙の通過に伴うローラ表面の温度低下が顕著となるという問題がある。このため、加

熱部材からの加熱を継続して行うことにより、通紙により奪われた熱を補給して 、ローラ表面を一定の温度に維持する必要がある。

[0006]

そのような加熱ローラを備えた定着装置に使用される現像剤は、広い温度範囲 において被転写材に対する接着性(定着性)が良好であることが必要とされる。

[0007]

従来、加熱ローラ表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラ表面を、トナーに対して離型性の優れた材料例えばシリコンゴム及び弗素系樹脂などで形成し、さらに、その表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するため、例えばシリコンオイル等の離型性の良い液体でローラ表面を被覆することが行われている。

[0008]

シリコンオイル被覆は、現像剤のオフセットを防止する点では極めて有効であるけれども、シリコンオイルを供給するための装置が別途必要となるため、定着装置が複雑になるという問題を有している。また、シリコンオイルが熱により蒸発すると、機内を汚染する場合もある。

[0009]

また、シリコンオイルを供給せず、そのかわりに現像剤から離型性の良い材料を供給しようという考えから、現像剤中に、低分子量ポリエチレン、及び低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。しかしながら、十分な効果を出すためにこのような離型剤を多量に加えると、感光体へのフィルミング、現像ローラ表面の汚染等を発生し、画像が劣化する。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

そこで、画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の 離型性オイルの供給もしくはオフセットした現像剤を巻きとり式の例えばウェブ の如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている

[0011]

また、離型剤として、現像剤にワックスが添加された現像剤が知られている。

このようなワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。しかしながら、この反面、耐現像剤のブロッキング性が悪化したり、複写機等の昇温などによって熱にさらされると現像性が悪化したり、また、長期放置時にワックスがブルーミングして現像性が悪化する等の問題があった。

[0012]

その他、低温定着性及び耐オフセット性を向上するため、ワックスと所定のバインダー樹脂例えば酸価を有する樹脂を組み合わせて使用した現像剤がある(例えば、特許文献1参照。)。

[0013]

以上のように、従来の現像剤では、高温オフセット及び現像性は優れていても、低温定着性が不十分であったり、低温オフセット及び低温定着性が優れていても、耐ブロッキング性が不十分であったり、機内昇温で現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できないなどの問題があった。

[0014]

【特許文献 1】

特開平8-106173号公報

[0015]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、低温定着性 、耐オフセット性、及び耐スメア性に優れた現像剤を提供することにある。

[0016]

また、本発明の第2の目的は、低温定着性、耐オフセット性、及び耐スメア性 に優れた画像を形成し得る画像形成装置を提供することにある。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

【課題を解決するための手段】

本発明は、第1に、カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有 する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点 を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むカラー現像剤と組み合わせて使用され、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むことを特徴とするブラック現像を行うための現像剤を提供する。

[0018]

本発明は、第2に、カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含む現像剤であって、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むブラック現像剤と組み合わせて用いられることを特徴とするカラー現像を行うための現像剤を提供する。

[0019]

本発明は、第3に、像担持体に対向して配置され、カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むカラー現像剤と、

ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び該第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含むことを特徴とするブラック現像とを収容し、該像担持体上に形成された静電潜像を現像して現像剤像を形成するための現像ユニット、

該現像剤像を被転写材に転写するための転写ユニット、及び

加熱ローラ、該加熱ローラと離間して配置された剥離ローラ、該加熱ローラ及び該剥離ローラに掛け渡された定着ベルト、該定着ベルトを介して該加熱ローラを押圧可能に配置された加圧ローラを有し、該転写された現像剤像を該被転写材に定着して画像を形成するための定着ユニットを具備する画像形成装置を提供する。

[0020]

【発明の実施の形態】

本発明は、以下の3つの観点にかかる発明を含む。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

第1の観点に係る発明は、所定のカラー現像剤と組み合わせて使用されるブラック色現像を行うための現像剤を提供する。

[0022]

また、第2の観点にかかる発明は、所定のブラック色現像剤と組み合わせて使用されるカラー現像用の現像剤を提供する。

[0023]

さらに、第3の観点にかかる発明は、上述のカラー現像用現像剤及び上述のブラック色現像用現像剤と、所定の定着装置とを組み合わせて使用した画像形成装置を提供する。

[0024]

本発明に使用されるカラー現像剤は、カラー着色材、第1の酸価をもつポリエステル樹脂を含有する第1のバインダー樹脂、第1のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び第1のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー粒子を含む。

[0025]

また、本発明に使用されるブラック色現像剤は、ブラック着色材、第1の酸価よりも高い第2の酸価を有するポリエステル樹脂を含有する第2のバインダー樹脂、第2のバインダー樹脂の軟化点よりも高い軟化点を有するワックス、及び第2のバインダー樹脂の軟化点よりも低い軟化点を有するワックスを有するトナー

粒子を含む。

[0026]

なお、本発明において、ブラック色現像剤は、単色のいわゆるモノクロ現像剤をいう。また、カラー現像剤とは、カラー画像形成に、単色、または混色により所望色に発色させて使用され、ブラック色以外の色例えばイエロー色、マゼンタ色、及びシアン色の現像剤等から選択される現像剤またはその2以上の組合せをいう。

[0027]

本発明によれば、カラー現像剤に使用されるポリエステル樹脂の酸価をブラック色現像剤に使用されるポリエステル樹脂の酸価よりも高くすることにより、ブラック現像剤が着色材として含有するカーボンブラックが持つ導電性と、カラー現像剤が着色剤として含有するカラー顔料等のもつ絶縁性との違いから生じるブラック色現像剤とカラー現像剤との抵抗値の差、しいては帯電特性の差をなくし、ブラック色現像剤及びカラー現像剤が均一な帯電特性を示し、均一な画像品質が得られる。また、カラー現像剤に比べ、ブラック色現像剤のロングライフ化が可能となる。

[0028]

また、本発明によれば、バインダー樹脂の軟化点よりも高い融点を有するワックスと、低い融点を有するワックスを併用することにより、融点の低いワックスが可塑化作用を発揮し、融点の高いワックスが離型作用に対する効果を発揮する。これにより、融点の低いワックスがトナーの低温定着性に寄与し、融点の高いワックスが耐高温オフセット性に寄与し得る。

[0029]

このように、本発明によれば、安定した帯電特性を有し、定着性に優れ、オフ セット性及びスメア等のない高画質な画像を形成し得る。

[0030]

本発明に用いられるポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と、カルボン酸 、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分を含有した単 量体を用いて得られる。

[0031]

多価アルコール成分としては、例えばポリオキシプロピレン(2, 2) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 2) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2~3)オキサイト(平均付加モル数1~10)付加物等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

[0032]

また、多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~8)エステル等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

[0033]

原料モノマーとして好ましい芳香族化合物としては、トリメリット酸及びその 誘導体、イソフタル酸、テレフタル酸及びそれらの誘導体、ビスフェノールAの アルキレンオキシド付加物、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン等があげ られる。

[0034]

本発明に使用されるポリエステル樹脂は、100℃から150℃の軟化点を有することが好ましい。軟化点が100℃よりも低いと、定着性は良いが保存性が悪化する傾向があり、軟化点が150℃よりも高いと、定着に要するエネルギーが高くなり、定着強度が低下する傾向がある。また、ポリエステル樹脂の軟化点は、軟化点の低いポリエステル樹脂と軟化点の高いポリエステル樹脂を適宜混合することにより調整することが可能である。

[0035]

本発明に使用されるポリエステル樹脂は、上述のように、ブラック色現像剤とカラー現像剤とで異なる酸価を有する。ブラック色現像剤に使われる樹脂の酸価はカラー現像剤に使われる樹脂の酸価よりも高い。ブラック色現像剤用樹脂の酸価は12~29KOHmg/g、カラー現像剤用樹脂の酸価が6~12KOHmg/gであることが好ましい。ブラック色現像剤用樹脂の酸価が12KOHmg/g未満であると、カラー現像剤よりも定着性が劣る傾向があり、29KOHmg/gを超えると、連続で画出しした時の帯電性が不安定になったり、帯電の環境差が大きくなる傾向がある。カラー現像剤用樹脂の酸価が6KOHmg/g未満であると、ブラック現像剤との定着性の差が大きくなりすぎるため定着ムラが発生する傾向があり、12KOHmg/gを超えると、連続で画出ししたときの帯電性が不安定になったり、帯電の環境差が大きくなるため、現像量が変化して色再現性や光沢度が変動する傾向がある。

[0036]

また、本発明に使用されるポリエステル樹脂は、好ましくは、ブラック色現像剤とカラー現像剤とで異なる分子量を有する。ブラック色現像剤に使用される樹脂の分子量は、カラー現像剤に使われる樹脂の分子量よりも低いことが好ましい。さらに好ましくは、ブラック現像剤用ポリエステル樹脂は、5000ないし6000の重量平均分子量を有し、カラー現像剤用ポリエステル樹脂は5000ないし9000の重量平均分子量を有する。また、さらに好ましくは、ブラック用現像剤用ポリエステル樹脂は2000ないし4000の数平均分子量、カラー現像剤用ポリエステル樹脂は2000ないし5000の数平均分子量を有する

[0037]

被転写材上に付着する単位面積あたりの現像剤の量は、ブラック色現像剤像では、例えば約 $0.5 \,\mathrm{mg/cm^2}$ 程度であるが、カラー現像剤像では、イエロー色、マゼンタ色、及びシアン色現像剤像を重ね合わせると、約 $1.6 \,\mathrm{mg/cm^2}$ にもなり、ブラック色現像剤像に対し、カラー現像剤像は、 $3 \,\mathrm{倍以}$ 上の量となることから、定着に要する熱量も異なる。このため、カラーモードでの印刷速度

に対し、ブラックモードでの印刷速度を早くすることが可能である。本発明によれば、ブラック色現像剤に使用されるポリエステル樹脂の分子量を、カラー現像剤に使用されるポリエステル樹脂の分子量よりも低くすることにより、ブラック色現像剤の定着性をより良好にすることにより、ブラックモードにおける印刷速度をより高速にすることができる。

[0038]

本発明の現像剤には、ポリエステル樹脂の軟化点よりも高い融点を有する第1のワックスと、ポリエステル樹脂の軟化点よりも低い融点を有する第2のワックスの少なくとも2種類のワックスが用いられる。

[0039]

ワックスとしては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン 、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワ ックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭 化水素系ワックス、酸価ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス の酸化物、または、それらのブロック共重合体、キャンデリラワックス、カルナ バワックス、木ろう、ホホバろう、ライスワックスの如き植物系ワックス、みつ ろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス、オゾケライト、セレシン、ペド ロラクタムの如き鉱物系ワックス、モンタン酸エステルワックス、カスターワッ クスの如き脂肪酸エステルを三成分とするワックス類、脱酸カルナバワックスの 如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものがあげられる。さらに、 例えばパルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル 基を有する長鎖アルキルカルボン酸類等の飽和直鎖脂肪酸、例えばブラシジン酸 、エレオステアリン酸、及びバリナリン酸等の不飽和脂肪酸、例えばステアリル アルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコ ール、セリルアルコール、メリシルアルコール、及び更に長鎖のアルキル基を有 する長鎖アルキルアルコール等の飽和アルコール、例えばソルビトール等の多価 アルコール、例えばリノール酸アミド、オレイン酸アミド、及びラウリン酸アミ ド等の脂肪酸アミド、例えばメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカ プリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、及びヘキサメチレンビスステ

アリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、例えばエチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'ージオレイルアジピン酸アミド、及びN,N'ージオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類、例えばmーキシレンビスステアリン酸アミド、及びN,N'ージステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド、例えばステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、及びステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩(一般に金属石けんといわれているもの)、例えば脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス、例えばベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、例えば植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等があげられる。

[0040]

ポリエステル樹脂の軟化点よりも高い融点を有するワックスとしては、例えば高密度の低分子量ポリエチレン(軟化点 $124\sim133$ C)、低分子量ポリプロピレン(軟化点 $145\sim164$ C)等があげられる。

[0041]

また、ポリエステル樹脂の軟化点よりも低い融点を有するワックスとしては、例えばキャンデリラワックス(71°C)、カルナバワックス(83°C)、ライスワックス(79°C)、ホホバオイル(95°C)、白ロウ(53°C)、蜜ろう(64°C)、などの植物系ワックスや動物系ワックス、パラフィンワックス(80°C)などの脂肪族炭化水素系ワックス、長鎖エステルワックス(90°C)、脂肪酸エステルワックス(60°C)、酸性基を有する(73°C)、及びステアリン酸亜鉛(123°C)等の脂肪酸金属塩、例えばモンタンワックス(79°C)、モンタン酸エステルワックス(56°C)、低密度の低分子量ポリエチレン(103°C)24°C)等があげられる。

[0042]

ポリエステル樹脂の軟化点よりも高い融点を有するワックスおよび/またはポリエステル樹脂の軟化点よりも低い融点を有するワックスは、ポリエステル樹脂の重合時に、溶液中の樹脂固形分100重量部に対し、0.1~8重量部添加し

て、脱溶剤することができる。このように添加されたワックスは、その分散がより良好になる。

[0043]

着色材のうち、モノカラー用カラー着色材としては下記のものがあげられる。

[0044]

赤:パーマネントレッド、ブリリアントカーミン6B、ローダミンレーキ

青:フタロシアニンブルー、アルカリブルー、ファストスカイブルー

緑:マラカイトグリーン、ピグメントグリーン、クロムグリーン

また、フルカラー画像用イエロー着色材としては、 C.I.pigment Yellow 1 S ymuler FastYellow GH (大日本インキ社製)、C.I.pigment Yellow 3 Symuler F astYellow 10GH (大日本インキ社製)、C.I.pigment Yellow 12 Symuler FastYellow GF (大日本インキ社製)、C.I.pigment Yellow 13 Symuler FastYellow GR F (大日本インキ社製)、C.I.pigment Yellow 14 Symuler FastYellow 5GR (大日本インキ社製)、C.I.pigment Yellow 17 Symuler FastYellow 8GR (大日本インキ社製)、更にC.I.pigment Yellow 12としてイエロー152 (有本化学)、ピグメントイエローGRT (山陽色素社製)、スミカプリントイエローSTーO(住友化学社製)、ベンジジンイエロー1316 (野間化厚)、セイカファストイエロー2300 (大日精化社製)、及びリオノールイエローGRT (東洋インキ)、C.I.pigment Yellow 180、Toner Yellow HG (クラリアント社製)等があげられる。

[0045]

フルカラー画像用マゼンタ着色材としては、C.I.pigment Red 81 Symulex Rho damin Y Toner F (大日本インキ社製)、C.I.pigment Red 122、C.I.pigment Red 57 Symuler BrillCarmine 6B (大日本インキ社製)、C.I.pigment Red 22 Symuler FastBrill Scarlet BG (大日本インキ社製)、C.I.pigment Red 21 Sanyo Fast RedGR (山陽色素社製)、C.I.pigment Red 18 Sanyo Toluid neNaroom Med ium (山陽色素社製)、C.I.pigment Red 114 Symuler FastCarmine BS (大日本インキ社製)、C.I.pigment Red 112 Symuler FastRed FGR (大日本インキ社製)、C.I.pigment Red 5 Symuler FastCarmine FB (大日本インキ社製)があげら

れる。

[0046]

フルカラー画像用シアン着色材としては、C.I.pigment Blue 15 Fastogen Blu eGS(大日本インキ社製)、Chromofine SR(大日精化社製)、C.I.pigment Blu 16 SumitoneCyanine Blue LG(住友化学社製)、C.I.pigment Green 7 phthaloc yaninneGreen(東京インキ社製)、C.I.pigment Green 36 Cyanine Green2 YL(東洋インキ社製)、C.I.pigment Blue 15:3 Cyanine BlueGGK(日本ピグメント社製)があげられる。

[0047]

また、ブラック色着色材としては、カーボンブラック、スピリットブラック、 アニリンブラック (C.I.pigment Black 1) 等があげられる

着色材の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、好ましくは0、1 ないし15重量部、より好ましくは0.1ないし9重量部である。

[0048]

本発明の現像剤には、必要に応じて電荷制御剤を添加することができる。

[0049]

電荷制御剤としては、例えばニクロシン染料、含クロム錯体、第4級アノモニウム塩等が用いられる。電荷制御剤はトナー粒子の極性により適宜使い分けすることができる。

[0050]

カラー現像剤に用いられる電荷制御剤は、トナーの色調に影響を与えず、無色 又は淡色であることが好ましく、例えばサリチル酸金属塩又はサリチル酸誘導体 の金属塩(ボントロンE 8 4:オリエント社製)があげられる。この金属塩に使 用される金属元素としては、ジルコニウム、亜鉛、クロム、ボロンの錯体、錯塩 、あるいはその混合物が好ましい。

[0051]

帯電制御剤の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1ないし10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.2ないし7重量部である。

[0052]

トナー粒子には、流動性付与剤を混合することができる。

[0053]

本発明に使用される流動性付与剤としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、フェライト、マグネタイト等の金属酸化物の微粒子、及びそれら微粒子をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコアルミネート、四級化アンモニウム塩、脂肪酸、脂肪酸金属塩、フッ素系活性剤、溶剤、ポリマー等の処理剤によって表面処理または被覆したもの、例えばステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸及びその金属塩の微粒子、及びそれら微粒子を上記処理剤により裏面処理したもの、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン等のポリマー微粒子、及びそれら微粒子を前記処理剤で表面処理または被覆したものがあげられる。これら流動性付与剤の平均粒径は、0.01ないし3μmであることが好ましい。

[0054]

また、流動性付与剤の添加量は、トナー粒子100重量部に対して0.1ない し7.0重量部が好ましく、より好ましくは0.2ないし5.0重量部である。

[0055]

トナー粒子と流動性付与剤との混合方法は、粉体を流動状態で気流または機械力などにより高速運動させて、実質的に粉砕を起こさずに、トナー粒子表面に流動性付与剤が付着するように行なわれる。混合機としては、高速流動型の混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、UMミキサー等を用いることができる。

[0056]

本発明に係る現像剤の製造方法としては、種々の公知の方法、またはそれらを組み合わせた方法により製造することができる。

[0057]

例えば、混練及び粉砕法では、バインダー樹脂とカーボンブラックなどの着色 材及び必要とされる添加剤を乾式混合し、エクストルーダー又は二本ロール、三 本ロール等にて加熱溶融混練し、冷却固化後、ジェットミルなどの粉砕機にて粉 砕し、気流分級機により分級してトナー粒子が得られる。

[0058]

また、懸濁重合法や非水分散重合法により、モノマーと着色材、添加剤から直接トナー粒子を製造することも可能である。

[0059]

本発明の現像剤は、トナー粒子を含むトナーと、キャリアとを含む二成分現像 剤として使用することができる。

[0060]

キャリアとして、例えば鉄粉、酸化処理鉄粉、フェライト、ニッケル等の磁性 体が使用できる。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

また、これらの磁性体を芯材として樹脂被覆を行った樹脂被覆キャリアを好ましく使用できる。この場合、芯物質の粒径は $20\sim500~\mu$ m、好ましくは $30\sim300~\mu$ m程度が適当である。

[0062]

キャリア被覆に用いられる樹脂組成物は、離型性樹脂を含む。離型性樹脂としては、例えばシリコン樹脂及びその変性品が好ましく用いられる。なお、シリコン樹脂例えばストレートシリコン樹脂としては、例えば、KR271、KR255、KR251(信越化学社製)、SR2400、SR2406(トーレシリコン社製)等があり、変性シリコン樹脂としては、KR206(アルキッド樹脂変性品)、KR3093(アクリル樹脂変性品)、ES1001N(エポキシ樹脂変性品)(信越化学社製)、SR2115(エポキシ樹脂変性品)、SR2110(アルキッド樹用変性品)(トーレシリコン社製)等がある。

[0063]

以上のような離型性樹脂の使用量はキャリア芯材100重量部当 $90.1\sim5$ 0重量部程度が適当である。より好ましくは $0.5\sim30$ 重量部である。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

キャリア被覆に用いられる樹脂組成物には、好ましくは、導電性材料が添加される。導電性材料としては、カーボンブラックが好ましく用いられる。カーボンブラックとして、例えばBlack Pearls 2000、VULCANXC-72(キャボット社製)、ケッチェンblack EC・DJ500、ケッチェンblack EC・DJ

600 (ライオンアクゾ社製)、デンカblack粒状、デンカblack粉状 (電気化学工業社製) CONDUCTEX975、及びCONDUCTEX SC (コロンビアカーボン社製) 等が例示される。

$[0\ 0\ 6\ 5]$

導電性物質の添加量は、離型性樹脂100重量部に対して好ましくは0.05 ないし70重量部、より好ましくは0.1ないし50重量部である。また、必要 に応じて、被覆層の被覆力を向上するために、あるいは導電性物質の分散性を向 上のために、樹脂組成物中にシランカップリング剤を添加することができる。

$[0\ 0\ 6\ 6\]$

樹脂被覆組成物は、例えば噴霧法、浸漬法等の手段でキャリア粒子表面に塗布 することができる。

$[0\ 0\ 6\ 7\]$

本発明の現像剤は、例えば加熱ローラ、加熱ローラと離間して配置された剥離ローラ、加熱ローラ及び剥離ローラに掛け渡された定着ベルト、定着ベルトを介して加熱ローラを押圧可能に配置された加圧ローラを有する定着装置と組み合わせて適用し得る。

[0068]

本発明の現像剤には、定着後の現像剤像の色再現性を高めるために、比較的軟化点の低い現像剤が用いられている。このような現像剤は、定着部材へのオフセットが発生しやすい。しかしながら、この定着装置では、被転写材を定着ベルトから分離するので、定着ベルト上にシリコンオイルを塗布しないか、或いは塗布したとしても、極く少量のオイルを塗布するだけで、現像剤が定着ベルトに移行する現象、すなわち高温オフセットの発生を阻止できる。また、従来の剥離爪を備えた定着装置のように定着画像に爪痕を生ずることがない。定着ベルト54の弾性層64の働きにより、現像剤像を均一に定着でき、定着後の現像剤像の画質を高めることができる。

[0069]

また、本発明は、上記ブラック色現像剤及び上記カラー現像剤を収容する現像 器、及び上記定着装置を備えた画像形成装置を提供し得る。

[0070]

図1に、本発明の現像剤適用し得る定着装置の一例を表す概略図を示す。

[0071]

図示するように、この定着装置は、定着ローラ52と、剥離ローラ53と、少なくともこの2つのローラに掛け渡された無端状の定着ベルト54と、その定着ベルト54を介して、定着ローラ52に圧接可能に配置され、同期して回転可能な加圧ローラ55とを有する。

[0072]

この装置では、定着ベルト51を介して、剥離ローラ53に分離ローラ60を 圧接させ、未定着トナー像Tを担持した記録材Pを、そのトナー像が、加熱され たベルト54に接する向きにして、定着ローラ52と加圧ローラ55との圧接部 に送り込み、その圧接部を通過した記録材Pを定着ベルト54に密着させたまま 搬送して加圧手段と分離ローラ53との圧接部に送り込み、該加圧手段と分離ローラ53との圧接部を通過した記録材Pを定着ベルト51から分離することがで きる。

[0073]

定着ローラ52として、例えば、加熱部材を内蔵し、アルミニウム、炭素鋼、ステンレス鋼等の中空金属円筒体状の薄肉ローラ56と、そのまわりに弾性を有する断熱性の発泡体層58を設けることができる。

[0074]

加圧ローラ55は、例えば、芯金70と、そのまわりに設けられた弾性を有する断熱性の発泡体層61と、その発泡体層61のまわりに被覆された離型層62とから構成することができ、その発泡体層61としては、耐熱性の発泡シリコンゴムを用い、離型層62としてはPFAチューブを用いることができる。

[0075]

さらに、剥離ローラ53としては、例えば、芯金64のまわりに弾性を有する 断熱性の発泡体層65を設けたローラを用いることができる。その外径は例えば 20mmである。

[0076]

定着ベルト54は、例えばシート基材と離型層を有する。シート基材と離型層との間に必要に応じて弾性層等を設けることができる。シート基材としては、例えば耐熱性樹脂、及び金属から形成されたエンドレスのベルト状基材等を用いることができる。耐熱性樹指の材質としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリエーテルケトン(PEEK)等を、金属としてはニッケル、アルミニウム、鉄等を使用することができる。シート基材の厚さは100μm以下の薄肉のものが望ましい。離型層には、耐熱性、耐久性に優れた材料を用いることが好ましく、例えばフッ素系樹脂、高離型性シリコンゴム等が用いられる。

[0077]

フッ素樹脂を、吹きつけ等によりシート基材あるいは弾性層の表面に塗装し、加熱融着させることにより、離型層を形成することができる。高離型性シリコンゴム層は、ゴム硬度25~65度(JIS A硬度計)であることが好ましい。

[0078]

定着ベルト 140全厚さは 100~300 μ mの範囲が好ましく、この範囲であると、良好な定着性及び熱応答性を得ることができる。より具体的には、例えばシート基材に厚さ 50 μ mのポリイミドを用い、弾性層に厚さ 200 μ mのシリコンゴム層を設け、その上に離型層 25 としてテフロン(登録商標)を 18 μ mコーティングした定着ベルトを用いることができる

図1に示す定着装置では、さらに、定着ローラ、加圧ローラ、及び転写ベルト に弾性層を設け、その押圧力を適度に調整することにより、マット調で加筆性の 良好な画像を得ることができる。

[0079]

また、図2に、本発明の画像形成装置の一例としてリボルバー方式の画像形成 装置を表す概略図を示す。

[0080]

この画像形成装置1は、種々のユニットを収容した筐体3を有する。筐体3の図中側面には、両面ユニット8および手差しユニット9が脱着自在に取り付けられている。両面ユニット8は、プロセスユニット4で片面に画像形成された用紙Pを反転させて、再びプロセスユニット4へ供給する。手差しユニット9は、手

差しにより、用紙Pをプロセスユニット4へ供給する。

[0081]

より詳細には、プロセスユニット4は、カラー複写機1のフロントーリア方向 (紙面方向)に延びた管軸を有する感光体ドラム11 (像担持体)を有する感光体ドラム11の周囲には、帯電装置12、露光装置13、ブラック現像器14 (第2現像器)、リボルバー(revolver)15 (現像ユニット)、中間転写ベルト16 (中間転写体)、およびドラムクリーナ7 (清掃装置)が、感光体ドラム11の回転方向(図中矢印方向)に沿って設けられている。感光体ドラム11は、これら複数の装置を周囲に配置可能なように、少なくとも50 (mm)以上の直径が必要とされている。

[0082]

帯電装置12は、感光体ドラム11の外周面11a(以下、ドラム表面11aと称する)を所定の電位に帯電させる。露光装置13は、プロセスユニット4の下端近くに配設され、所定の電位に帯電されたドラム表面11aを露光して画像データに基づく静電潜像を形成する。カラー画像を形成する場合、露光装置13は、色分解した画像データに基づいてドラム表面11aを露光し、ドラム表面11aに各色の静電潜像を形成する。

[0083]

ブラック現像器14は、感光体ドラム11と露光装置13との間、すなわち感 光体ドラム11に対して重力方向下方から対向配置されている。ブラック現像器 14は、露光装置13によってドラム表面11aに形成されたブラック用の静電 潜像にブラック現像剤を供給して現像し、ドラム表面11aにブラック現像剤像 を形成する。ブラック現像器14は、現像剤を撹拌して供給するミキサー、およ びドラム表面11aに所定の現像ギャップを介して対向配置された現像ローラを 有する。ブラック現像器14は、現像ローラをドラム表面11aに対して離接さ せるように移動可能に設けられている。また、ブラック現像器14は、トナーカ ートリッジ14aから現像剤が供給される。

[0084]

リボルバー15は、感光体ドラム11の図中左側に隣接して回転可能に設けら

れている。リボルバー15は、基本的にブラック現像器14と同じ構造のイエロー現像器15Y(第1現像器)、マゼンタ現像器15M(第1現像器)、シアン現像器15C(第1現像器)を有する。各現像器は、リボルバー15の回転方向に並んで、リボルバー15内に脱着自在に収容されている。また、各現像器は、それぞれの色の現像剤を収容したトナーカートリッジ15y、15m、15cを有する。しかして、各色の現像器15Y、15M、15Cは、リボルバー15を時計周り方向に回転させることにより、感光体ドラム11の側方から選択的にドラム表面11aに対向配置される。

[0085]

ブラック現像器 1 4 は、使用頻度が他の色の現像器より高いため、他の色の現像器を収容したリボルバー 1 5 とは別体に設けられている。これにより、現像器およびトナーカートリッジの現像剤収容量を他の色の現像器と異ならせることができ、トナー補給等のメンテナンス回数を減らすことができる。

[0086]

ブラック現像器14およびリボルバー15は、上述したように、感光体ドラム11より重力方向上方のエリアから外れた位置に設けられているため、各現像器14、15Y、15M、15Cから不所望に飛散する現像剤が感光体ドラム11上に落下することを防止できる。

[0087]

中間転写ベルト16は、感光体ドラム11に対して重力方向上方から転接する位置に配置されている。中間転写ベルト16は、それぞれフロントーリア方向に延びた回転軸を有する駆動ローラ16a、転写前ローラ16b、転写対向ローラ16c、およびテンションローラ16dに巻回されて張設されている。駆動ローラ16aは、リボルバー15の上方で筐体3に対して固定的に設けられ、転写前ローラ16bは、感光体ドラム11の上方で筐体3に対して固定的に設けられ、転写対向ローラ16cは、後述する縦搬送路に乾接する位置に固定的に設けられている。テンションローラ16dは、中間転写ベルト16に所定の張力を与えるようにベルト16の内側から外側に向けて付勢されている。

[0088]

この他に、中間転写ベルト16の内側には、中間転写ベルト16をドラム表面 11aに転接させるとともに、ドラム表面11aに形成された現像剤像を中間転 写ベルト16に転写させるための1次転写ローラ21が設けられている。1次転 写ローラ21は、中間転写ベルト16を所定圧力でドラム表面11aに押圧する ように、感光体ドラム11方向に付勢されている。

[0089]

尚、中間転写ベルト16は、感光体ドラム11の外周の長さの丁度整数倍の長さに設定されている。言い換えると、中間転写ベルト16は、ドラム表面11aの同じ部位が常に同じ位置に転接するように長さが設定されている。中間転写ベルト16は、少なくとも最長の用紙Pの長さ例えば431.8mmを超えた長さが好ましく、この場合、感光体ドラム11は、少なくとも例えば50mmを超える直径が好ましいことから、例えば中間転写ベルト16の長さを必要最小限にして感光体ドラム11の外周長の3倍に設定することができる。

[0090]

中間転写ベルト16の周囲には、ベルトクリーナ22(清掃装置)、および2次転写ローラ24(転写装置)がそれぞれベルト表面に対して離接可能に設けられている。ベルトクリーナ22は、例えばリボルバー15の上方で、中間転写ベルト16を介して駆動ローラ16aの外層上に設けることができる。言い換えると、ベルトクリーナ22は、感光体ドラム11より重力方向上方のエリアから外れた位置に設けられ得る。2次転写ローラ24は、中間転写ベルト16を介して、転写対向ローラ16cとの間で後述する縦搬送路26を挟む位置に設けられている。

[0091]

ドラムクリーナ17は、感光体ドラム11に対して図中右側方から接触配置され得る。言い換えると、ドラムクリーナ17は、感光体ドラム11より上方のエリアから外れた位置に設けられ得る。

[0092]

ブラック現像器 14、リボルバー 15、ドラムクリーナ 17、およびベルトクリーナ 22が、感光体ドラム 11より上方のエリアから外れた位置に設けられ得

る。中間転写ベルト16が感光体ドラム11の上方に配置されていると、ブラック現像器14、リボルバー15、ドラムクリーナ17、およびベルトクリーナ2 2から不所望に飛散或いは漏れた現像剤がドラム表面11a上や中間転写ベルト 16上に落下することがなく、現像剤の付着に起因した画像不良を防止できる。

[0093]

給紙ユニット6は、2つの給紙カセット26、28を上下に重ねて有する。各 給紙カセット26、28の図中右上端には、カセット内に収容された最上端の用 紙Pを取出すピックアップローラ31がそれぞれ設けられている。ピックアップ ローラ31による用紙取出し方向下流側に隣接した位置には、それぞれ、送りローラ32と分離ローラ33とが互いに転接して配置されている。

[0094]

また、各給紙カセット26、28の図中右側に隣接した位置には、上述した中間転写ベルト16と2次転写ローラ24とが転接した2次転写領域を通って略鉛直上方に延びた縦搬送路26が設けられている。縦搬送路26上には、用紙Pを挟持して回転する複数の搬送ローラ対34、用紙Pの到達を検知するアライニングセンサ35、および2次転写領域へ帯紙Pを所定の給紙タイミングで給紙するためのアライニングローラ対36が、2次転写領域に向けて下方から順に配量されている。

[0095]

2次転写領域を通ってさらに上方に延びた縦搬送路26上には、用紙P上に転写された現像剤像を加熱および加圧して定着させる定着装置38が設けられている。定着装置38は、ヒータを内蔵した加熱ローラ38bおよび加熱ローラ38bに抑圧配置された加圧ローラ38aを有する。定着装置38として例えば図1に示すような構成を有する定着装置を適用し得る。

[0096]

つまり、この装置では、感光体ドラム11に関してリボルバー15から離間した側、すなわち感光体ドラム11の図中右側に離間した位置を通って縦搬送格26が延設されている。言い換えると、ブラック現像器14、リボルバー15、ドラムクリーナ17、およびベルトクリーナ22より重力方向下方のエリアから外

れた位置を通って縦搬送路 2 6 が延設されている。これにより、 2 次転写領域を通して搬送される用紙 P上に、ブラック現像器 1 4 やリボルバー 1 5 の各現像器 1 5 Y、 1 5 M、 1 5 Cから不所望に飛散した現像剤が落下して付着することを防止でき、ドラムクリーナ 1 7 やベルトクリーナ 2 2 から不所望に漏洩した現像剤が用紙 P上に落下して付着することを防止できる。

[0097]

また、上述した縦搬送路 2 6 を採用したことにより、カラー複写機 1 の全本構成を小型化でき、且つジャム処理を容易にできるようになった。つまり、感光体ドラム 1 1 の図中左横に比較的大きなリボルバー 1 5 を配置して縦方向の装置サイズを小さくし、縦搬送路 2 6 により用紙 P の搬送経路を短くすることで、装置全体のサイズを小さくできた。また、2 次転写領域付近の縦搬送路 2 6 は、両面ユニット 8 と 2 次転写ユニット 5 0 を開くことにより、筐体 3 の外部に容易に露出することができるようになっている。これにより、2 次転写領域付近で用紙ジャムが生じた場合であってもジャム処理を容易にできる。

[0098]

次に、上記構造のカラー複写機1による画像形成動作について説明する。

[0099]

初期動作として、ブラック現像器14が下方に移動されてドラム表面11aから離間され、リボルバー15が時計周り方向に回転されてイエロー現像器15Yがドラム表面11aに対向される。また、ベルトクリーナ22が軸22aを中心に反時計周り方向に自転されて中間転写ベルト16から離間され、2次転写ローラ24が縦搬送路26から離間する方向(図中右方向)に移動されて中間転写ベルト16から離間される。

$[0\ 1\ 0\ 0]$

そして、スキャナユニット2を介して図示しない原稿から画像データが読み取られ、或いは図示しない外部装置から画像データが入力される。さらに、感光体ドラム11が時計周り方向に回転されてドラム表面11aが帯電装置12によって所定の電位に一様に帯電される。このとき、中間転写ベルト16も、反時計周り方向に回転される。

[0101]

さらに、色分解したイエロー用の画像データに基づいて、露光装置13が動作され、ドラム表面11a上にイエロー用の静電潜像が形成される。このときの露光タイミングは、中間転写ベルト16の内側に張り付けられた図示しない検出マークを図示しない検出器で検出することにより取得される。

[0102]

続いて、イエロー現像器 15 Yを介してドラム表面 11 a 上の静電潜像にイエロー現像剤が供給され、イエロー用の静電潜像が現像されてドラム表面 11 a 上にイエロー現像剤像が形成される。このようにしてドラム表面 11 a 上に形成されたイエロー現像剤像は、感光体ドラム 11 の回転によって移動され、中間転写ベルト 16 に転接した 1 次転写領域を通過される。

[0103]

このとき、1次転写ローラを介してイエロー現像剤像の電位と逆極性のバイアスが与えられ、ドラム表面11a上のイエロー現像剤像が中間転写ベルト16上に転写される。中間転写ベルト16の長さを感光体ドラム11の外周の長さの整数倍に設定してあると、ドラム表面11aから中間転写ベルト16上に現像剤像が転写される位置は同じ位置となり得る。

$[0\ 1\ 0\ 4]$

イエロー現像剤像が中間転写ベルト16上に転写された後、転写されずにドラム表面11aに残留したイエロー現像剤がドラムクリーナ17によって除去される。このとき、同時に、ドラム表面11a上の残留電荷も除電される。

[0105]

そして、ドラム表面11a上に次のマゼンタ用の静電潜像を形成する準備のため、ドラム表面11aが帯電装置12によって一様に帯電され、リボルバー15が回転されてマゼンタ現像器15Mがドラム表面11aに対向される。

[0106]

この状態で、上述した一連のプロセス、すなわち露光→現像→中間転写ベルト 16への転写がなされ、マゼンタ現像剤像が中間転写ベルト16上でイエロー現 像剤像に重ねて転写される。このようにして、マゼンタ現像剤像が転写された後 、同様にして、シアン現像剤像が重ねて転写される。

[0107]

そして、いずれの現像器 15 Y、 15 M、 15 Cもドラム表面 11 a に対向しないホームポジションにリボルバー 15 が回転されて、代わりにブラック現像器 14 が上昇されてドラム表面 11 a に対向さそれる。この状態で、上述したプロセスと同様のプロセスが実行され、ブラック現像剤像がイエロー現像剤像、マゼンタ現像剤像シアン現像剤像に重ねて中間転写ベルト 16 上に転写される。

[0108]

このようにして、全ての色の現像剤像が中間転写ベルト16上で重ねられると、2次転写ローラ24が図中左方向に移動されて中間転写ベルト16に転覆され、ベルトクリーナ22も中間転写ベルト16に接触される。この状態で、中間転写ベルト16上で重合された全ての色の現像剤像は、中間転写ベルト16の回転によって移動されて、2次転写ローラ24との間の2次転写領域を通過される。

[0109]

このとき、ピックアップローラ31によってカセット26、28から取出された用紙Pが、搬送ローラ対34によって縦搬送路26を上方に搬送され、アライニングローラ36で一旦整位された後、所定のタイミングで2次転写領域へ送り込まれる。

[0110]

そして、2次転写ローラ24を介して、各色の現像剤像の電位と逆極性のバイアスが印加され、中間転写ベルト16上の各色の現像剤像が、用紙P上に転写される。現像剤像を唐紙Pに転写した後、ベルトクリーナ22によって、中間転写ベルト16上に残留した現像剤が除去される。

$[0\ 1\ 1\ 1]$

各色の現像剤像がまとめて転写された用紙Pは、この後、定着装置38を通過されて加熱および加圧され、各色の現像剤像が用紙P上に定着され、カラー画像が形成される。このように、カラー画像が形成された用紙Pは、定着装置33の下流側に設けられた排出ローラ42を介して、排紙トレイ44上に排出される。排紙トレイ44は、筐体3の内部に設けられ得る。

[0112]

上述のように、このリボルバータイプの画像形成装置では、ブラック色現像器とカラー現像器とが別々に設けられている。このため、カラー画像を形成しないときすなわちブラックモードの際には、ブラック現像器14だけを運転することができ、高速印刷に好適である。

[0113]

また、この装置では、初めにブラック色現像が行われ、その後カラー現像が行われる。このとき、中間転写材上には、ブラック現像剤像、及びカラー現像剤像の順に積層され得る。さらに、被記録剤例えば紙上に再び転写すると、被転写材上に、カラー現像剤像、及びブラック色現像剤像の順に転写される。すなわち、カラー現像剤像よりブラック色現像剤が上になる。このため、くっきりとした黒文字画像が得られる。ブラック色現像器とカラー現像器とが別々に設けられているため、ブラックモードにおける画像形成速度の増加適応し得る。

[0114]

なお、上記リボルバー方式の画像形成装置は、本発明の一例であって、本発明の画像形成装置は、これに限定されるものではなく、Y、M、C、Kトナーが一つの現像器に収容されている方式の画像形成装置も含む。

[0115]

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

[0116]

なお、実施例および比較例において、部は重量部を表すものとする。

$[0\ 1\ 1\ 7]$

実施例1

下記現像剤組成にて、それぞれ、ブラック色トナー、イエロートナー、マゼンタ及びシアントナーを作成した。

[0118]

トナーセットA

ブラック色トナー組成

バインダー樹脂 ポリエステル樹脂 酸価20 軟化点119℃ 100部

重量平均分子量 31000

7 部

数平均分子量 2800

着色材 カーボンブラック

ワックス 1 カルナバワックス 融点 83℃ 2部

ワックス 2 PPワックス 融点 145℃ 5部

CCA Zr金属錯体 1部

カラートナー組成

バインダー樹脂 ポリエステル樹脂 酸価10 軟化点120℃ 100部

重量平均分子量 45000

数平均分子量 3000

着色材 YMC用各顔料 8部

ワックス 1 ライスワックス 融点 79℃ 2部

ワックス 2 PPワックス 融点 145℃ 5部

CCA Zr金属錯体 1部

上記材料をヘンシェルミキサーを用いて混合した後、二軸押し出し機により溶融混練した。得られた溶融混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉砕し、次いでジェット粉砕機で微粉砕、分級を行い、体積平均径9μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子100部に疎水性シリカ2.5部と疎水性酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにより添加混合してトナーを製造した。

[0119]

キャリア被覆材として下記処方によりコーティング液を調製した。

[0120]

第1層組成

シランカップリング剤 100部

第2層組成

シリコン樹脂液(トーレシリコンSR2406、固形分20%) 500部

導電材ケッチェン・ブラックEC (ライオンアクゾ社) 4.0部

トルエン 1500部

回転円板型流動粒子コーティング装置に、平均粒径 40μ mのフェライト・キャリアを 10kg 入れ、流動させながら上記第 1 層処方のコーティング液を常温にて窒素ガスとともに噴霧し、第 1 層の被覆を行った。

[0121]

その後、第2層処方のコーティング液を80℃の加熱下に散布した。得られた 粒子をコーティング装置よりとり出し恒温槽に入れ、200℃で2時間加熱しシ リコン膜の硬化を行わせ、第2層の被覆を行った。これをキャリアAとした。

[0122]

得られたトナー各色8部に対し、キャリアAとの総量100部となるように混合して二成分現像剤を作成した。

[0123]

芯金上に、0.1 mm厚、硬度95度のゴム層が形成された40 mm径の定着ローラ、芯金上に、硬度55度のスポンジ層を有する40 mm径の加圧ローラ、を用いる以外は、図1と同様の構成を有する定着器を用意し、これを図2に示される画像形成装置の定着器部にセットした。

[0124]

得られた二成分現像剤を使用し、各色定められた現像装置に現像剤を入れ、特定のコピーチャートを複写するか、PCを接続してPCから送られた画像データをプリントすることにより、画出しを行った。

[0125]

このとき、定着器を以下の条件に設定した。

[0126]

定着ローラに対する加圧ローラの加圧力を700Nとし、定着ローラに接触するサーミスタにより、160 $^{\circ}$ に温調可能とした。定着ベルトに対する加圧ローラのニップ幅が6 mmになるように加圧力の微調整をした。定着ローラと剥離ローラとの間にベルトを設けた。定着スピードは200 mm/秒とした。

[0127]

この画像形成装置に上記二成分現像剤を適用し、その定着性、耐オフセット性 、スメア性、帯電特性、ライフ帯電、再現性(色差)、光沢度、爪痕の発生、及 び加筆性について試験、評価を行った。

[0128]

使用したトナー、キャリア、及び定着装置について下記表1に示す。

[0129]

また、得られた結果について、下記表2に示す。

[0130]

各試験及び評価は以下のように行った。

[0131]

定着性試験は、トナー現像量 $0.9 \,\mathrm{mg/cm^2}$ になるように現像量を調節して、定着温度を $100\,\mathrm{C}$ から $200\,\mathrm{C}$ までの範囲で $5\,\mathrm{C}$ おきに変化させ画像を採取し、画像濃度を測定し、堅牢度試験器による $100\,\mathrm{Mul}$ コットンパッドで摩擦を施した後、画像濃度を再測定し、摩擦前に測定した画像濃度との比を計算することにより行った。

[0132]

その結果、4色のトナーの定着強度の差が5%以内のときを○、4色のトナーの定着強度の差が5ないし10%のときを△、4色のトナーの定着強度の差が10%以上のときを×として評価した。

[0133]

耐オフセット性試験は、トナー像を転写して前記条件の定着器により定着処理を行い、トナーの汚れが生ずるか否かを観察する操作を、定着温度を順次上昇させた状態で行い、低温度域で発生する低温オフセットを測定することにより行った。

 $[0\ 1\ 3\ 4]$

その結果、4色のトナーの低温オフセットが130+-5 \mathbb{C} 以内のときを \mathbb{O} 、4色のトナーの低温オフセットが $130+-5\sim10$ \mathbb{C} 以内のときを \mathbb{O} 、4色のトナーの低温オフセットが130+-10 \mathbb{C} 以上として評価した。

[0135]

耐スメア性試験は、複写紙上に定着された複写画像を、別の未使用の複写紙と こすり合わせて、その未使用複写紙の汚れ具合を観察したレベル付けにより行っ た。なお、スメアレベルは、非オフセット温度範囲における平均の値である。

[0136]

その結果、4色のトナーのスメアレベルの差が3以内を○、4色のトナーのスメアレベルの差が3~5を△、4色のトナーのスメアレベルの差が5以上を×として評価した。

[0137]

帯電性試験は、初期帯電量と1 K画出し後の帯電量とを吸引式ブローオフ帯電量測定装置 (TB-220型) により測定して、その差を求めた。

[0138]

4 色のトナーの初期帯電量の差が $3 \mu C/g$ 以内のときを \bigcirc 、4 色のトナーの初期帯電量の差が $3 \sim 5 \mu C/g$ 以内のとき \triangle 、4 色のトナーの初期帯電量の差が $5 \mu C/g$ 以上を \times として評価した。

[0139]

ライフ帯電性は、初期帯電量と、30 K画出し後の帯電量の差を求めた。 4 色のトナーの 30 K画出し後の帯電量の差が 5μ C/g以上を \bigcirc 、4 色のトナーの 30 K画出し後の帯電量の差が 5 ないし 10μ Cを \triangle 、4 色のトナーの 30 K画出し後の帯電量の差が 10μ C/g を×として評価した。

[0140]

画像再現性(色差)は、ジャパンカラーのチャート紙を原稿として複写することにより画出しを行い、その色差をX-R i t e 分光計(X-Rite社製)より求めた。 4 色のトナーの初期画像の原稿との色差が 3 以内なら〇、 4 色のトナーの初期画像の原稿との色差が 3 ~ 1 0 なら△、 4 色のトナーの初期画像の原稿との色差が 1 0 以上を×と評価した。

$[0\ 1\ 4\ 1]$

画像の光沢度は、 $25 \,\mathrm{mm} \times 25 \,\mathrm{mm}$ のソリッド画像を、単色の場合は $0.9 \,\mathrm{mg/cm^2}$ 、4色重ねの場合は $1.5 \,\mathrm{mg/cm^2}$ になるように現像量を調節して出力し、トナーの定着されている部分の光沢度をデジタル精密光沢計((株)村上色彩研究所製)により測定した。その結果、4色のトナーの初期画像の原稿との光沢度差が3以内のときを〇、4色のトナーの初期画像の原稿との光沢度差

が3ないし10のときを△、4色のトナーの初期画像の原稿との光沢度差が10 以上のときを×として、評価した。

[0142]

爪痕の発生は、ベタ画像を出力して被転写材を定着部材から分離する際に発生 する爪痕の有無を目視にて調べた。

[0143]

その結果、ベタ画像を出力した時に爪痕がないときを○、ベタ画像を出力した時に爪痕があるときを×として評価した。

[0144]

加筆性は、出力したベタ画像に鉛筆書き込みが可能な場合を○、ベタ画像への 鉛筆書き込み不可の場合を×として評価した。

[0145]

これらの試験、評価の結果を、下記表1に示す。

[0146]

実施例2,比較例1及び2

定着ベルト及び剥離ローラを用いないこと、及び定着ローラに剥離爪およびオイル供給ローラ以外は、実施例1と同様の構成を有する定着器を用意した。図3に、使用した定着器の概略を表す図を示す。

[0147]

図示するように、この定着装置は、回転可能な定着ローラ52と定着ローラ52に圧接可能に配置され、同期して回転可能な加圧ローラ55と、加圧ローラの排紙側に設けられた剥離爪66及びシリコンオイル供給部材67とを有する。

[0148]

図3と同様の構成を有する定着器を用意し、これを図2に示される画像形成装置の定着器部にセットした。定着ローラに対する加圧ローラの加圧力を700Nとし、定着ローラに接触するサーミスタにより、160 $^{\circ}$ に温調可能とした。定着スピードは200mm/秒に設定した。

[0149]

以下のトナー組成にて、それぞれ、ブラックトナー、イエロー、マゼンタおよ

びシアントナーを作成した。

[0150]

トナーセットB

ブラック色現像剤組成

バインダー樹脂 ポリエステル樹脂 酸価10 軟化点120℃ 100部

重量平均分子量 45000

数平均分子量 3000

着色材 カーボンブラック 7部

ワックス1 カルナバワックス 融点83℃ 2部

ワックス 2 P P ワックス 融点 1 4 5 °C 5 部

CCA Zr金属錯体 1部

カラー現像剤組成

バインダー樹脂 ポリエステル樹脂 酸価20 軟化点119℃ 100部

重量平均分子量 31000

数平均分子量 2800

着色材 YMC用各顔料 8部

ワックス 1 ライスワックス 融点 7.9 ℃ 2 部

ワックス 2 PPワックス 融点145 C 5部

CCAZr金属錯体1部

上記材料を用いて、実施例1と同様にしてトナーBを製造した。

[0 1 5 1]

また、第1層を形成しないこと以外は、実施例1と同様にして、キャリアの被覆を行った。これキャリアBとした。

$[0\ 1\ 5\ 2]$

このトナーB、キャリアB、さらに実施例1のトナーA、キャリアAを下記表 1に示すように組み合わせること以外は、実施例1と同様にて二成分現像剤を作 成した。

[0153]

得られた二成分現像剤を使用し、下記表1に示すように図1または図3の定着

装置を備えた画像形成装置に適用し、実施例1と同様の試験、評価を行った。その結果を下記表2に示す。

[0154]

【表1】

表 1.

	トナーセット	キャリア	定着器	
実施例1	Α	Α	図1	
比較例1	В	Α	図1	
実施例2	В	В	図2	
比較例2	Α	Α	図2	

[0155]

【表2】

表 2

	定着	オフセット	スメア	帯電	ライフ 帯電	画像(色差)	画像 (光沢度)	爪痕	加筆性
実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	0	0	0	0
実施例 2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例 2	0	0	0	0	0	Δ	Δ	×	×

[0156]

表1及び表から明らかなように、酸価を有するポリエステル樹脂と、このポリエステル樹脂の軟化点より高い融点及び低い融点を有するワックス含有する現像剤を用いたカラー画像形成において、実施例1のように、使用するポリエステル樹脂の酸価が、カラー現像剤よりもブラック色現像剤の方が高い場合は、定着性、耐オフセット性、スメア性、帯電特性、ライフ帯電、再現性(色差)、光沢度、爪痕の発生、及び加筆性の全てにおいて良好な結果が得られた。しかしながら、ポリエステル樹脂の酸価が、カラー現像剤よりもブラック色現像剤の方が低い場合は、その比較例1に示すように定着性、耐オフセット性、スメア性、帯電特性が劣っていた。また、実施例2に示すように、図1に示す定着ベルト及び剥離

ローラを備えた定着器の代わりに、剥離爪を備えた熱ローラ方式の定着器を使用すると、再現性(色差)、光沢度、爪痕の発生、及び加筆性に多少劣ることがわかった。さらに、ポリエステル樹脂の酸価が、カラー現像剤よりもブラック色現像剤の方が低い現像剤と、剥離爪を備えた熱ローラ方式の定着器に適用すると、全ての特性において劣ることがわかった。

[0157]

【発明の効果】

本発明によれば、酸価を有するポリエステル樹脂を含むバインダー樹脂と、バインダー樹脂の軟化点よりも高い融点を有するワックスと、バインダー樹脂の軟化点よりも低い融点を有するワックスを含有する現像剤を用いるとき、ブラック色現像剤に用いられるポリエステル樹脂の酸価を、カラー現像剤に用いられるポリエステル樹脂の酸価を、カラー現像剤に用いられるポリエステル樹脂の酸価よりも大きくすることにより、低温定着性、耐オフセット性、耐スメア性が均一でともに優れた画像が得られる。

[0158]

また、定着ローラと加圧ローラと剥離ローラと分離ベルトからなる剥離爪のない定着装置を用いることにより、シリコンオイルを全く使用しないか、塗布量を極わずかにした場合でも、爪痕がなく、マット調で加筆性のある色再現性の良好な画像を得ることができる。

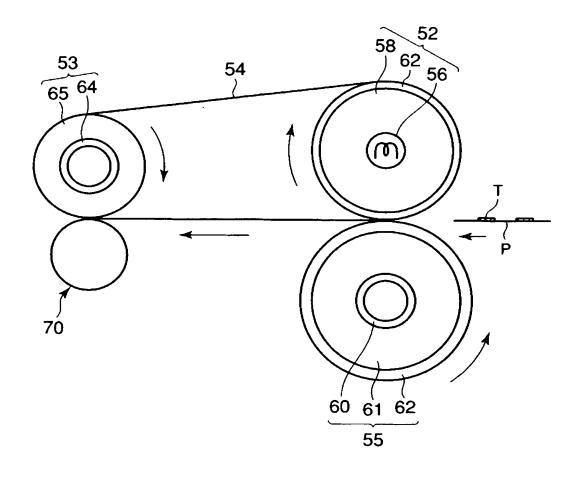
【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明に好ましく用いられる定着ベルトを備えた定着装置の一例を表す概略図
 - 【図2】 本発明の画像形成装置の一例を表す概略図
 - 【図3】 剥離爪を備えた定着装置の一例表す概略図

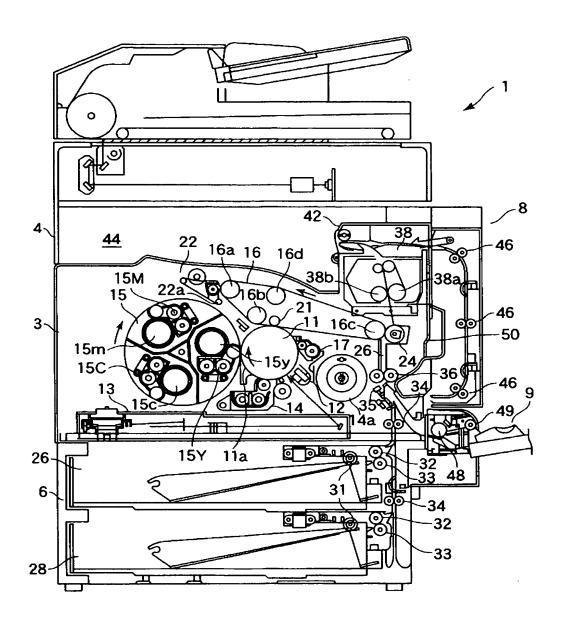
【符号の説明】

11…感光体ドラム、14…ブラック色現像器、15…リボルバー、16 …中間転写ベルト、21,24…転写ローラ、38…定着装置、52…定着ローラ、55…加圧ローラ、53…剥離ローラ、54…転写ベルト、58,61,6 5…弾性層、66…剥離爪、67…シリコンオイル供給部材 【書類名】 図面

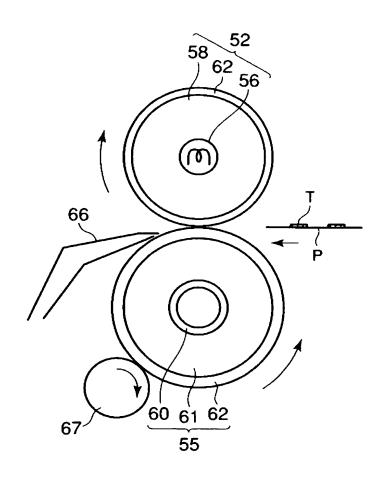
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】低温定着性、耐オフセット性、及び耐スメア性に優れた現像剤を得る。

【解決手段】酸価をもつポリエステル樹脂を含有するバインダー、バインダーよ りも高い軟化点を有するワックス、及びバインダーよりも低い軟化点を有するワ ックスを含有する現像剤において、カラー現像剤の酸価よりもブラック色現像剤 の酸価を高くする。

【選択図】 なし

ページ: 1/E

【書類名】

出願人名義変更届

【整理番号】

AK00300815

【提出日】

平成15年12月10日

【あて先】

特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】

特願2003-54325

【承継人】

【識別番号】

000003078

【氏名又は名称】

株式会社 東芝

【承継人代理人】

【識別番号】

100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】

鈴江 武彦

【電話番号】

03-3502-3181

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

011567

【納付金額】

4,200円

【提出物件の目録】

【物件名】

権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】 平成15年12月10日付提出の特願2003-48067に係

る出願人名義変更届に添付のものを援用する。

【物件名】

代理権を証明する書面 1

【援用の表示】 平成15年12月10日付提出の特願2003-48067に係

る出願人名義変更届に添付のものを援用する。



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-054325

受付番号 50302034350

書類名 出願人名義変更届

担当官 滝澤 茂世 7299

作成日 平成16年 1月26日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】 000003078

【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100058479

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許

綜合法律事務所内

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

特願2003-054325

出願人履歴情報

識別番号

[000003562]

1. 変更年月日

1999年 1月14日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

東京都千代田区神田錦町1丁目1番地

氏 名

東芝テック株式会社

特願2003-054325

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名 株式会社東芝